

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004598

International filing date: 16 March 2005 (16.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-099138  
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2 0 0 4 年 3 月 3 0 日

出 願 番 号  
Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 0 9 9 1 3 8

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 9 9 1 3 8

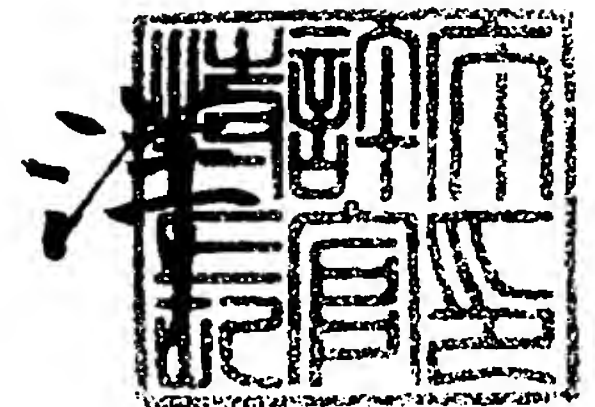
出 願 人  
Applicant(s):

株式会社カネカ

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



|           |                                       |
|-----------|---------------------------------------|
| 【書類名】     | 特許願                                   |
| 【整理番号】    | B040180                               |
| 【提出日】     | 平成16年 3月30日                           |
| 【あて先】     | 特許庁長官殿                                |
| 【国際特許分類】  | C08L 27/06<br>C08F 14/06<br>C08F 2/16 |
| 【発明者】     |                                       |
| 【住所又は居所】  | 兵庫県神戸市西区井吹台東町6-8-25                   |
| 【氏名】      | 野口 貴三郎                                |
| 【発明者】     |                                       |
| 【住所又は居所】  | 兵庫県神戸市北区鹿の子台北町5-16-4                  |
| 【氏名】      | 河内 俊人                                 |
| 【発明者】     |                                       |
| 【住所又は居所】  | 兵庫県高砂市西畑1-13-2-105                    |
| 【氏名】      | 桑畑 光良                                 |
| 【特許出願人】   |                                       |
| 【識別番号】    | 000000941                             |
| 【氏名又は名称】  | 鐘淵化学工業株式会社                            |
| 【代表者】     | 武田 正利                                 |
| 【手数料の表示】  |                                       |
| 【予納台帳番号】  | 005027                                |
| 【納付金額】    | 21,000円                               |
| 【提出物件の目録】 |                                       |
| 【物件名】     | 特許請求の範囲 1                             |
| 【物件名】     | 明細書 1                                 |
| 【物件名】     | 要約書 1                                 |

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

塩化ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂を、塩化ビニル系樹脂に添加することを特徴とする、押出加工用硬質塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項 2】

塩化ビニル系樹脂 100 重量部を基準として、塩化ビニル系共重合樹脂中の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の含量が、0.1 重量部以上 5 重量部以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の押出加工用硬質塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項 3】

塩化ビニル系共重合樹脂全体に占める、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の分率が、5 重量%以上 50 重量%以下であることを特徴とする、請求項 1～2 のいずれかに記載の押出加工用硬質塩化ビニル系樹脂組成物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 押出加工用硬質塩化ビニル系樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬質塩化ビニル系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、硬質押出成形品用途に通常使用される範囲の平均重合度または平均分子量を有する塩化ビニル系樹脂を用いて押出成形される硬質成形品、特にパイプ等の、衝撃強度および高品質化のための新たな長期耐久性指針である破壊靱性強度が要求される硬質押出成形品、に有用な硬質塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

塩化ビニル樹脂は種々の成形品に汎用されているが、特にパイプ、継手などの硬質用途においては、十分に満足し得る程度の衝撃強度および破壊靱性強度を有しないという欠点がある。この硬質用途における塩化ビニル樹脂の衝撃強度および破壊靱性強度を改良するために、例えば塩化ビニル系樹脂にメタクリル酸メチルブタジエンスチレン共重合体（以下MBS樹脂と略す）または塩素化ポリエチレンを強化剤として添加する方法（特許文献1）が開示されている。しかしながら塩化ビニル樹脂にこれら強化剤を配合する場合、十分な衝撃強度および破壊靱性強度を付与するためには、多量の強化剤を配合しなければならずコストがかかり、また成形品を得ようとする際に、押出加工成形時の流動性が悪い場合、例えば押出機のモーター負荷が高くなるなど、製造条件面での問題も生じる。

【0003】

これら多種多量の強化剤や添加剤を配合することなく要求特性を改良する方策として、例えば耐衝撃性および耐疲労性向上のために、従来公知の一般的な乳化重合法により得られたアクリル系共重合体に塩化ビニル系モノマーをグラフト共重合して得た樹脂を硬質塩化ビニル管とする方法（特許文献2）が開示されている。しかしこの方法では、得られた塩化ビニル系共重合樹脂について耐衝撃性の向上に寄与することは開示されていたが、破壊靱性強度の改善効果については不明確であった。

【特許文献1】 特開平9-278964号公報

【特許文献2】 特開2003-148660号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、多種多量の強化剤を配合することなく高衝撃強度および高破壊靱性強度を付与できる押出加工用硬質塩化ビニル系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは鋭意研究の結果、塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂を用いることにより、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、

（1）塩化ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂を、塩化ビニル系樹脂に添加することを特徴とする、押出加工用硬質塩化ビニル系樹脂組成物（請求項1）、

（2）塩化ビニル系樹脂100重量部を基準として、塩化ビニル系共重合樹脂中の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の含量が、0.1重量部以上5重量部以下であることを特徴とする、請求項1に記載の押出加工用硬質塩化ビニル系樹脂組成物（請求項2）、

（3）塩化ビニル系共重合樹脂全体に占める、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノ

マーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の分率が、5重量%以上50重量%以下であることを特徴とする、請求項1～2のいずれかに記載の押出加工用硬質塩化ビニル系樹脂組成物（請求項3）、

に関する。

【発明の効果】

【0006】

本発明の押出加工用硬質塩化ビニル系樹脂組成物によれば、多種多量の強化剤や添加剤を配合することなく、高衝撃強度および高破壊靱性強度を有するパイプ等の押出硬質塩化ビニル系樹脂成形品が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の押出加工用硬質塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂を、塩化ビニル系樹脂に添加することを特徴とする硬質塩化ビニル系樹脂組成物であり、特に押出加工用に好適な硬質塩化ビニル系樹脂組成物である。本発明における、塩化ビニル系樹脂を用いる押出加工とは、樹脂組成物等をスクリーンを用いて加熱シリンダー内へ送り込み、シリンダーの熱とスクリーンによる剪断によって該組成物を加熱溶解して流動化させ、先端のダイを通過させて賦形し、これを水で冷却固化させて成形品を得る成形加工法のことであり、用いる塩化ビニル系樹脂としては、JIS K 7367-2に従って測定したK値が60～73の範囲の平均重合度を有することが好適である。また平均粒径としては特に限定されないが、通常50～300 $\mu$ mの範囲である。

【0008】

ここで、「塩化ビニル系共重合樹脂を塩化ビニル系樹脂に添加する」とは、両樹脂を各々重合したのち混ぜ合わせることを指し、その方法としては、本発明の効果を奏する範囲であれば特に制約はなく、重合後のラテックス状および／またはスラリー状のものを混ぜ合わせる方法、ラテックスおよび／またはスラリーを乾燥して得られた粉粒体を混ぜ合わせる方法、ラテックス状またはスラリー状のものと粉粒体とを混ぜ合わせる方法、等が挙げられる。

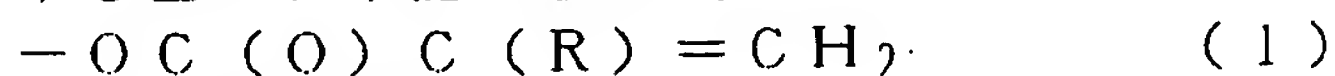
【0009】

本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成する塩化ビニル系モノマーとしては特に限定はなく、例えば塩化ビニルモノマー、塩化ビニリデンモノマー、酢酸ビニルモノマーまたはこれらの混合物、または、この他にこれらと共重合可能で、好ましくは重合後の重合体主鎖に反応性官能基を有しないモノマー、例えばエチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -オレフィン類から選ばれる1種または2種以上の混合物を使用しても良い。2種以上の混合物を使用する場合は、塩化ビニル系モノマー全体に占める塩化ビニルモノマーの含有率を50重量%以上、特に70重量%以上とすることが好ましい。中でも得られる共重合樹脂の物性等から、塩化ビニルモノマーあるいは塩化ビニリデンモノマーのいずれか1種のみを使用することが好ましく、塩化ビニルモノマーを使用することがさらに好ましい。

【0010】

一般にマクロモノマーとは、重合体の末端に反応性の官能基を有するオリゴマー分子である。本発明で使用される二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーは、反応性官能基として、アリル基、ビニルシリル基、ビニルエーテル基、ジシクロペンタジエニル基、下記一般式（1）から選ばれる重合性の炭素-炭素二重結合を有する基を、少なくとも1分子あたり1個、分子末端に有する、ラジカル重合によって製造されたものである。

特に、塩化ビニル系モノマーとの反応性が良好なことから、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基が、下記一般式（1）：



で表される基が好ましい。



#### 【0011】

式中、Rの具体例としては特に限定されず、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$  ( $n$ は2～19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ の中から選ばれる基が好ましく、さらに好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

#### 【0012】

本発明で使用するマクロモノマーの主鎖である、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体は、ラジカル重合によって製造される。ラジカル重合は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを使用して、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

#### 【0013】

「一般的なラジカル重合法」は、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないため、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使用する必要がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く、粘度の低い重合体は得にくい。

#### 【0014】

「制御ラジカル重合法」は、さらに、特定の官能基を有する連鎖移動剤を使用して重合を行うことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計とおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

#### 【0015】

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対して特定の官能基を有する連鎖移動剤を必要とする。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の低い重合体は得にくい。

#### 【0016】

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、本件出願人自身の発明に係る国際公開WO99/65963号公報に記載されるように、重合速度が大きく、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い、例えば、重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ の比( $M_w/M_n$ )が1.1～1.5程度の重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

#### 【0017】

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、本発明において、上記の如き特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましい重合法である。

#### 【0018】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁等が挙げられる。

#### 【0019】

本発明で使用する塩化ビニル系共重合樹脂を構成するマクロモノマーの製法として、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、通常、制御ラジカル重合法が利用され、さらに制御の容易さなどからリビングラジカル重合法が好ましく用いられ、特に原子移動ラジカル重合法が最も好ましい。

#### 【0020】

また本発明で使用する塩化ビニル系共重合樹脂を構成するマクロモノマーの主鎖が有する、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体としては特に制約はなく、該重合体を構成する二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーとしては、各種のものを使用することができる。例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、(メタ)アクリル酸(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸およびその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニルモノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種以上を共重合させても構わない。中でも生成物の物性等から、スチレン系モノマーあるいは(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくはアクリル酸エステルモノマーあるいはメタクリル酸エステルモノマーであり、さらに好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、最も好ましくはアクリル酸ブチルである。本発明においてはこれらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させたものを用いても良く、その際はこれらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。ここで、例えば「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸あるいはメタクリル酸を意味するものである。

#### 【0021】



本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成するマクロモノマーは、これら二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有し、さらに反応性官能基を、少なくとも1分子あたり1個、分子末端に有することを特徴としている。

#### 【0022】

さらに、本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成する、塩化ビニル系モノマーと共重合可能なマクロモノマーは1種のみを用いてもよく、構成するエチレン性不飽和モノマーが異なるマクロモノマーを2種以上併用してもよい。

#### 【0023】

本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂全体に占める、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の分率は、本発明の効果を奏する範囲であれば特に制約はないが、5重量%以上50重量%以下であることが好ましい。二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の分率が5重量%以上50重量%以下の範囲であれば、共重合反応が安定である上に、得られる塩化ビニル系共重合樹脂が粉粒体になり、加工方法の自由度を増すという効果が期待できる。

#### 【0024】

本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂の平均重合度または平均分子量は特に限定されず、通常製造および使用される塩化ビニル系樹脂と同様に、JIS K 7367-2に従って測定したK値が50～95の範囲である。また、平均粒径としては特に限定されないが、通常0.01～500  $\mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは0.1～300  $\mu\text{m}$ の範囲である。

#### 【0025】

本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法については、特に制約はないが、重合制御の簡便性から水性媒体中での共重合が好ましく、そのような重合方法としては、例えば、懸濁重合法、微細懸濁重合法、乳化重合法等の製造方法が挙げられる。このような製造方法によれば、該共重合樹脂はラテックス状あるいはスラリー状で得られるが、これを乾燥して粉粒体の共重合樹脂を得る方法としては特に制約はなく、例えば、ラテックスをスプレー乾燥法により乾燥する方法、スラリーを脱水したのち流動乾燥法により乾燥する方法、等が挙げられる。

#### 【0026】

本発明においては、塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂を塩化ビニル系樹脂に添加するが、該塩化ビニル系樹脂を構成するモノマーは塩化ビニルモノマーを主成分とするモノマーであり、具体的には、塩化ビニルモノマー単独、または塩化ビニルモノマーを50重量%以上、特に70重量%以上含有する、塩化ビニルモノマーと共重合可能で、好ましくは重合後の重合体主鎖に反応性官能基を有しないモノマーと塩化ビニルモノマーとの混合物である。塩化ビニルモノマーと共重合可能なモノマーとしては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン、イソブチルビニルエーテル等の $\alpha$ -オレフィン類；1-クロロプロピレン、2-クロロブチレン等のクロル化オレフィン類；(メタ)アクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステル類；無水マレイン酸、アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニリデン等が挙げられ、これらは単独で用いることも、2種以上組み合わせて用いることも可能である。

#### 【0027】

本発明で使用される塩化ビニル系樹脂の製造方法については、特に制約はないが、重合制御の簡便性から水性媒体中での重合が好ましく、そのような重合方法としては、例えば、懸濁重合法、微細懸濁重合法、乳化重合法等の製造方法が挙げられる。中でも、押出成形法に用いられる通常の塩化ビニル系樹脂と同様に、懸濁重合法により製造されることが好ましい。このような製造方法によれば、該塩化ビニル系樹脂はラテックス状あるいはスラリー状で得られるが、これを乾燥して粉粒体の塩化ビニル系樹脂を得る方法としては特

に制約はなく、例えば、ラテックスをスプレー乾燥法により乾燥する方法、スラリーを脱水したのち流動乾燥法により乾燥する方法、等が挙げられる。

#### 【0028】

本発明においては、塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂を塩化ビニル系樹脂に添加して用いるが、塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、塩化ビニル系共重合樹脂中の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の含量は、本発明の効果を奏する範囲であれば特に制約はないが、0.1重量部以上5重量部以下の範囲となるように、該共重合樹脂を添加することが好ましい。塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、塩化ビニル系共重合樹脂中の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の含量が0.1重量部以上5重量部以下の範囲であれば、衝撃強度および破壊靱性強度の向上効果にバランスがとれた素材を提供することができる。

#### 【0029】

ここで、塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、塩化ビニル系共重合樹脂中の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の含量は、下記計算式(2)により算出される。

#### 【0030】

$$Z = X \times Y \div 100 \quad (2)$$

Z：塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、塩化ビニル系共重合樹脂中の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の含量(重量部)

X：塩化ビニル系共重合樹脂全体に占める、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の分率(重量%)

Y：塩化ビニル系樹脂100重量部に対する、塩化ビニル系共重合樹脂の添加部数(重量部)

本発明の押出加工用硬質塩化ビニル系樹脂組成物中には、塩化ビニル系樹脂および塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂を必須成分とし、必要に応じ熱安定剤、滑剤、安定化助剤、加工助剤、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、顔料等を、本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合することができ、また可塑剤も、押出成形品が硬質成形品になる範囲で、具体的には塩化ビニル系樹脂100重量部に対して通常10重量部以下の有効量の範囲で、必要に応じ適宜使用することができる。

#### 【0031】

熱安定剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような熱安定剤としては、例えばジメチル錫メルカプト、ジブチル錫メルカプト、ジオクチル錫メルカプト、ジブチル錫マレート、ジブチル錫マレートポリマー、ジオクチル錫マレート、ジオクチル錫マレートポリマー、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫ラウレートポリマー等の有機錫安定剤；ステアリン酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、三塩基性硫酸鉛等の鉛系安定剤；カルシウムー亜鉛系安定剤；バリウムー亜鉛系安定剤；カドミウムーバリウム系安定剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良い。

#### 【0032】

また滑剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような滑剤としては、例えばパラフィンワックス系滑剤、ポリオレフィンワックス系滑剤、ステアリン酸系滑剤、アルコール系滑剤、エステル系滑剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良い。

#### 【0033】

さらに安定化助剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを  
用いることができる。そのような安定化助剤としては、例えばエポキシ化大豆油、エポキ  
シ化アマニ油、エポキシ化テトラヒドロフタレート、エポキシ化ポリブタジエン、燐酸エ  
ステル等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用  
量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良い。

#### 【0034】

また加工助剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを  
用いることができる。そのような加工助剤としては、例えばアクリル酸-n-ブチル/メタク  
リル酸メチル共重合体、アクリル酸-2-エチルヘキシル/メタクリル酸メチル共重合体  
、アクリル酸-2-エチルヘキシル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸-n-ブチル共  
重合体等のアクリル系加工助剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用し  
ても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良  
い。

#### 【0035】

さらに充填剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを  
用いることができる。そのような充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム  
、炭酸リチウム、カオリン、石膏、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、珪酸カ  
ルシウム、硼砂等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。また  
その使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良い。

#### 【0036】

また酸化防止剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを  
用いることができる。そのような酸化防止剤としては、例えばフェノール系抗酸化剤等が  
挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に  
限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良い。

#### 【0037】

さらに光安定剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを  
用いることができる。そのような光安定剤としては、例えばサリチル酸エステル系、ベン  
ゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤；ヒン  
ダードアミン系の光安定剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用し  
ても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であ  
れば良い。

#### 【0038】

また顔料としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを  
用いることができる。そのような顔料としては、例えばアゾ系、フタロシアニン系、ス  
レン系、染料レーキ系等の有機顔料；酸化物系、クロム酸モリブデン系、硫化物・セ  
レン化合物系、フェロシアン化合物系等の無機顔料等が挙げられ、これらは単  
独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本  
発明の目的を損なわない範囲であれば良い。

#### 【0039】

さらに可塑剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを  
用いることができる。そのような可塑剤としては、例えばジ-2-エチルヘキシル  
フタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジブチル  
フタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；トリクレジルフォスフェート、トリ  
キシリルホスフェート、トリフェニルフォスフェート等のリン酸エステル系可  
塑剤；ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート  
等の脂肪酸エステル系可塑剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上  
を併用しても良い。

#### 【0040】

その他、本発明の目的を損なわない範囲の難燃剤、帯電防止剤、強化剤、改質剤  
等も、本発明の目的を損なわない範囲のものを必要に応じて適宜配合することが  
でき、その使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であ  
れば良い。

#### 【0041】



本発明の押出加工用硬質塩化ビニル系樹脂組成物の製造方法には特に限定はなく、塩化ビニル系樹脂および塩化ビニル系共重合樹脂を所定量配合し、要すれば使用される各種添加剤（熱安定剤、滑剤、安定化助剤、加工助剤、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、顔料、可塑剤、さらには難燃剤、帯電防止剤、強化剤、改質剤等）を配合したものを、例えばリボンブレンダー、スーパーミキサー、タンブラーミキサー、バンバリーミキサー、ヘンシェルミキサー、ミキシングロール等の混合機および／または混合混練機等を用いて、ホットブレンダーまたはコールドブレンダー等の常法によって均一に混合または混合混練するなどの方法で製造すれば良い。その際の配合順序等に特に限定はなく、本発明の目的を損なわない範囲の技術を任意に用いることができる。例えば塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル系共重合樹脂、各種添加剤を一括して配合する方法、液状の添加剤を均一に配合する目的で先に塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル系共重合樹脂、粉粒体の各種添加剤を配合したのち液状添加剤を配合する方法または先に塩化ビニル系樹脂および塩化ビニル系共重合樹脂を配合したのち液状添加剤を配合し、最後に粉粒体の各種添加剤を配合する方法、さらに、まず塩化ビニル系樹脂および各種添加剤を配合し、次いで塩化ビニル系共重合樹脂を配合する方法、等を用いることができる。

#### 【0042】

このようにして製造された本発明の押出加工用硬質塩化ビニル系樹脂組成物は、そのまま押出加工に供しても良いし、さらにコニーダー、押出機、ペレタイザー等の混練機および／または混練造粒機等を用いて混練または混練造粒したのち、押出加工に供しても良い。

#### 【0043】

本発明の押出加工用硬質塩化ビニル系樹脂組成物は、パイプ、平板、波板、フィルム、シート、窓枠、その他異形プロファイル、等の製品に成形加工されて用いられる。

#### 【実施例】

#### 【0044】

次に本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。ここで、特に断りのない限り、実施例中の「部」は「重量部」を、「％」は「重量％」を意味する。なお耐衝撃強度および破壊靱性強度の測定方法は下記の通りである。

##### （イ）耐衝撃強度

JIS K7110に規定のアイゾット衝撃強さ試験方法に準じ、タイプ1の試験片に切削加工でタイプAのノッチを付けた試験片を用いて、23℃および0℃におけるアイゾット衝撃強さ（以下Izod衝撃強さと記す。単位は $\text{kJ/m}^2$ 。）を求めて評価する。なお23℃での測定の際は、室温23℃および相対湿度50％の恒温恒湿室中に48時間静置した試験片を用いる。また0℃での測定の際は、室温23℃および相対湿度50％の恒温恒湿室中に48時間静置した試験片を、さらに0℃に調整した液槽に5分間浸漬したものを、液槽から取り出したのち5秒以内に衝撃を与える。

##### （ロ）破壊靱性強度

エス・ハシェミとジェイ・ジー・ウィリアムズ（S. Hashemi and J. G. Williams）「ポリマー・エンジニアリング・アンド・サイエンティフィクス（Polymer Eng. and Sci.）」26、760（1986）記載の「フラクチャー キャラクターリゼーション オブ タフ ポリマーズ ユージング ザ ジェイ メソッド（Fracture Characterization of Tough Polymers Using the J Method）」に準じて見かけの $J_c$ およびslope値を求めて評価する。

#### 【0045】

すなわち、サンプル厚みとクラック面積よりクラックの長さ $\Delta a$ を求め、その時そのクラックにかけられたエネルギー（ $\text{kJ/m}^2$ ）と $\Delta a$ をプロットすると直線が得られる。この直線の $\Delta a=0$ の時の値が見かけの $J_c$ と言われる値で、新たなクラックが生成し始めるのに必要なエネルギーを表わす。また、この直線の傾き（slope値）はクラック

を押し進めるのに必要なエネルギーを表しており、共に破壊靱性を反映する値である。本実施例では特に *s l o p e* 値を用いて破壊靱性強度を評価した。*s l o p e* 値が大きくなるほどクラックを押し進めるのに大きなエネルギーが必要となり、従って *s l o p e* 値が大きいほど破壊靱性強度が高いということになる。

＜二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの製造＞

二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの製造は、下記の製造例に示す手順に従って行った。

#### 【0046】

##### （製造例1）

還流管および攪拌機付きの2Lのセパラブルフラスコに、CuBr（5.54g）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（73.8ml）を加え、オイルバス中70℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸-n-ブチル（132g）、2-ブロモプロピオン酸メチル（7.2ml）、ペンタメチルジエチレントリアミン（4.69ml）を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸-n-ブチル（528g）を90分かけて連続的に滴下し、さらに80分間加熱攪拌した。

#### 【0047】

反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通したのち、揮発分を減圧留去することにより、片末端Br基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）を得た。

#### 【0048】

フラスコに、メタノール（800ml）を仕込み、0℃に冷却した。そこへ、t-ブトキシカリウム（130g）を数回に分けて加えた。この反応溶液を0℃に保持して、アクリル酸（100g）のメタノール溶液を滴下した。滴下終了後、反応液の温度を0℃から室温に戻したのち、反応液の揮発分を減圧留去することにより、アクリル酸カリウム（ $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{K}$ ）を得た。

#### 【0049】

還流管付き500mLフラスコに、得られた片末端Br基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）（150g）、アクリル酸カリウム（7.45g）、ジメチルアセトアミド（150ml）を仕込み、70℃で3時間加熱攪拌した。反応混合物よりジメチルアセトアミドを留去し、トルエンに溶解させ、活性アルミナカラムを通したのち、トルエンを留去することにより片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーを得た。

＜塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂の製造＞

塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂の製造は、下記の製造例に示す手順に従って行った。

#### 【0050】

##### （製造例A）マクロモノマー成分の分率が5%である塩化ビニル系共重合樹脂の製造

ジャケットおよび攪拌機を備えた内容量25リットルのステンレス鋼製重合反応機を脱気したのち塩化ビニルモノマー95部を仕込み、次いで製造例1の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマー5部を仕込んだのち、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を30℃まで昇温し、1分間当たり900回転の回転速度で5分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を20℃以下まで冷却したのち、鹸化度約80モル%、平均重合度約2000の部分鹸化ポリ酢酸ビニル0.1部、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト0.03部、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエイト0.01部を仕込んだのち60℃の温水150部を仕込み、重合温度57℃で約6時間重合した。重合機内の未反応モノマーを回収したのち重合機を冷却し、スラリーを払い出した。得られたスラリーを脱水して熱風乾燥機にて55℃で24時間乾燥し、塩化ビニル／ポリ（アクリル酸-n-ブチル）グラフト共重合樹脂Aを白色粉末として得た。



### 【0051】

(製造例B) マクロモノマー成分の分率が20%である塩化ビニル系共重合樹脂の製造  
ジャケットおよび攪拌機を備えた内容量25リットルのステンレス鋼製重合反応機を脱  
気したのち塩化ビニルモノマー80部を仕込み、次いで製造例1の片末端アクリロイル基  
ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー20部を仕込んだのち、ジャケットに温  
水を通じて重合反応機内温を30℃まで昇温し、1分間当たり900回転の回転速度で3  
0分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を20℃以下まで冷却したのち  
、鹸化度約80モル%、平均重合度約2000の部分鹸化ポリ酢酸ビニル0.1部、t-  
ブチルパーオキシネオデカノエイト0.03部、1,1,3,3-テトラメチルブチルパ  
ーオキシネオデカノエート0.01部を仕込んだのち60℃の温水150部を仕込み、重  
合温度57℃で約6時間重合した。重合機内の未反応モノマーを回収したのち重合機を冷  
却し、スラリーを払い出した。得られたスラリーを脱水して熱風乾燥機にて55℃で24  
時間乾燥し、塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを白色  
粉末として得た。

### 【0052】

(製造例C) マクロモノマー成分の分率が50%である塩化ビニル系共重合樹脂の製造  
ジャケットおよび攪拌機を備えた内容量15リットルのステンレス鋼製重合反応機を脱  
気したのち塩化ビニルモノマー50部を仕込み、次いで製造例1の片末端アクリロイル基  
ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー50部を仕込んだのち、ジャケットに温  
水を通じて重合反応機内温を30℃まで昇温し、1分間当たり200回転の回転速度で6  
0分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を20℃以下まで冷却したのち  
、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.07部、ステアリルア  
ルコール1.4部を添加し、2分間ホモジナイズしたのち、ラウリル硫酸ナトリウム1.  
16部を予め溶解した水溶液(300部)を重合反応機内に添加し、再度3分間ホモジナ  
イズしてモノマー分散液を得た。次いで重合温度50℃で約6時間重合した。重合反応機  
内の未反応の塩化ビニルモノマーを回収し、重合反応機内を冷却したのち、ラテックスを  
払い出した(塩化ビニルモノマーの転化率は約90%であった)。スプレー式乾燥機(入  
口110℃/出口50℃)でラテックスを乾燥し、塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-  
ブチル)グラフト共重合樹脂Cを白色粉末として得た。

### 【0053】

#### (実施例1)

一般用ポリ塩化ビニル樹脂(カネビニールS1001: 鐘淵化学工業(株)製、塩化ビ  
ニル単独重合樹脂、K値68)100部に対し、有機錫系安定剤(TM694: 勝田化工  
(株)製、メチル錫メルカプト)1.0部、特殊脂肪酸エステル系滑剤(リケスターSL  
-02: 理研ビタミン(株)製)0.5部、ポリエチレン系滑剤(ハイワックス220M  
P: 三井化学(株)製)0.3部、パラフィン系滑剤(H-155: 日本精蠟(株)製)  
0.2部、充填剤(白艶華CCR: 白石工業(株)製、炭酸カルシウム)3.0部を、ヘ  
ンシェルミキサーを用いて樹脂温度が110℃になるまで混合し、その後50℃以下まで  
冷却したものに、製造例Aで得た塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト  
共重合樹脂Aを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり2部配合して塩化ビニル系樹脂組成  
物を得た。該組成物をコニカル押出機((株)東芝製、TEC/55DV)に供給し、7  
5φパイプ(内径75mm、肉厚5mm)を成形した。得られたパイプから試験片を切り  
出し、耐衝撃強度(Izod衝撃強さ)および破壊靱性強度(slope値)を評価した  
。結果を表1に示す。

### 【0054】

なお、パイプ成形時の諸条件は以下のように設定した。

### 【0055】

スクリー回転数 : 15rpm

フィーダー回転数 : 10rpm

シリンダー温度

|         |   |      |
|---------|---|------|
| シリンダー 1 | : | 180℃ |
| シリンダー 2 | : | 180℃ |
| シリンダー 3 | : | 175℃ |
| シリンダー 4 | : | 175℃ |

注：シリンダー番号は、原料供給側（ホッパー側）から押出方向に向かって、即ちスクリーン先端に向かって、1、2、3、4の順で番号を付した。

#### 【0056】

ヘッド温度

|      |   |      |
|------|---|------|
| ダイ 1 | : | 170℃ |
| ダイ 2 | : | 180℃ |
| ダイ 3 | : | 185℃ |
| ダイ 4 | : | 195℃ |
| ダイ 5 | : | 200℃ |

注：ダイ番号は、スクリーン先端から押出方向に向かって1、2、3、4、5の順で番号を付した。

#### 【0057】

なお、該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

#### 【0058】

（実施例2）

実施例1において、製造例Aで得た塩化ビニル／ポリ（アクリル酸-n-ブチル）グラフト共重合樹脂Aの代わりに、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ（アクリル酸-n-ブチル）グラフト共重合樹脂Bを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.5部配合すること以外は、実施例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例1と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0059】

なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

#### 【0060】

（実施例3）

実施例2において、塩化ビニル／ポリ（アクリル酸-n-ブチル）グラフト共重合樹脂Bを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり5部配合すること以外は、実施例2と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例2と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0061】

なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマー成分の含量が1部のものである。

#### 【0062】

（実施例4）

実施例1において、製造例Aで得た塩化ビニル／ポリ（アクリル酸-n-ブチル）グラフト共重合樹脂Aの代わりに、製造例Cで得た塩化ビニル／ポリ（アクリル酸-n-ブチル）グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.2部配合すること以外は、実施例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例1と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0063】

なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

#### 【0064】

(実施例5)

実施例4において、塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり10部配合すること以外は、実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例4と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表1に示す。

【0065】

なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が5部のものである。

【0066】

(比較例1)

実施例1において、製造例Aで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Aを配合しないこと以外は、実施例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例1と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表1に示す。Izod衝撃強さおよびslope値が共に全ての実施例よりも低く、好ましくない。

【0067】

(比較例2)

比較例1において、さらに衝撃強化剤(メタブレンC-323A:三菱レイヨン(株)製、MBS樹脂)を3部配合すること以外は比較例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例1と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表1に示す。slope値が全ての実施例よりも低く、向上効果は不十分である。

【0068】

(比較例3)

比較例2において、衝撃強化剤を6部配合すること以外は比較例2と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例2と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表1に示す。slope値が全ての実施例よりも低く、向上効果は不十分である。

【0069】

(比較例4)

実施例1において、製造例Aで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Aを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり1部配合すること以外は、実施例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例1と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表1に示す。Izod衝撃強さおよびslope値が共に全ての実施例よりも低く、向上効果は不十分である。

【0070】

なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.05部のものである。

【0071】

(比較例5)

実施例2において、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.1部配合すること以外は、実施例2と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例2と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表1に示す。Izod衝撃強さおよびslope値が共に全ての実施例よりも低く、向上効果は不十分である。

【0072】

なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.02部のものである。

### 【0073】

#### （比較例6）

実施例2において、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ（アクリル酸－n－ブチル）グラフト共重合樹脂Bを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり30部配合すること以外は、実施例2と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例2と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表1に示す。Izod衝撃強さおよびslope値が共に全ての実施例よりも低く、向上効果は不十分である。

### 【0074】

なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ（アクリル酸－n－ブチル）マクロモノマー成分の含量が6部のものである。

### 【0075】

#### （比較例7）

実施例4において、製造例Cで得た塩化ビニル／ポリ（アクリル酸－n－ブチル）グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.1部配合すること以外は、実施例2と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例2と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表1に示す。Izod衝撃強さおよびslope値が共に全ての実施例よりも低く、向上効果は不十分である。

### 【0076】

なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ（アクリル酸－n－ブチル）マクロモノマー成分の含量が0.05部のものである。

### 【0077】

#### （比較例8）

実施例4において、製造例Cで得た塩化ビニル／ポリ（アクリル酸－n－ブチル）グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり20部配合すること以外は、実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例2と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表1に示す。Izod衝撃強さおよびslope値が共に全ての実施例よりも低く、向上効果は不十分である。

### 【0078】

なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ（アクリル酸－n－ブチル）マクロモノマー成分の含量が10部のものである。

### 【0079】

【表 1】

【表 1】

|             |   | 塩化ビニル系共重合樹脂全体に占めるマクロモノマー成分の分率 (重量%) : X | 塩化ビニル系樹脂 100重量部に対する塩化ビニル系共重合樹脂の添加部数 (重量部) : Y | 塩化ビニル系樹脂 100重量部を基準としたマクロモノマー成分の含量 (重量部) : Z <sup>1)</sup> | 衝撃強化剤の添加部数 (重量部) <sup>*2)</sup> | Izod 衝撃強さ<br>kJ/m <sup>2</sup> |      | slope 値 |
|-------------|---|---|---|---|---------------------------------|--------------------------------|------|---------|
|             |   |   |   |   |                                 | 0℃                             | 23℃  |         |
| 実<br>施<br>例 | 1 | 5                                       | 2   | 0.1   | 0                               | 6.8                            | 10.8 | 28.8    |
|             | 2 | 20                                      | 0.5   | 0.1   | 0                               | 6.5                            | 10.3 | 26.7    |
|             | 3 | 20                                      | 5   | 1   | 0                               | 7.3                            | 11.1 | 30.5    |
|             | 4 | 50                                      | 0.2   | 0.1   | 0                               | 6.0                            | 9.7  | 25.0    |
|             | 5 | 50                                      | 10  | 5   | 0                               | 5.9                            | 9.2  | 33.8    |
| 比<br>較<br>例 | 1 | —                                       | 0   | 0   | 0                               | 3.0                            | 3.7  | 18.8    |
|             | 2 | —                                       | 0   | 0   | 3                               | 7.5                            | 9.2  | 20.3    |
|             | 3 | —                                       | 0   | 0   | 6                               | 10.5                           | 13.7 | 21.9    |
|             | 4 | 5                                       | 1   | 0.05  | 0                               | 3.3                            | 4.0  | 19.8    |
|             | 5 | 20                                      | 0.1   | 0.02  | 0                               | 3.0                            | 3.8  | 19.0    |
|             | 6 | 20                                      | 30  | 6   | 0                               | 3.7                            | 6.6  | 21.8    |
|             | 7 | 50                                      | 0.1   | 0.05  | 0                               | 3.1                            | 3.5  | 19.3    |
|             | 8 | 50                                      | 20  | 10  | 0                               | 4.0                            | 7.5  | 22.2    |

\* 1) 塩化ビニル/ポリ (アクリル酸-n-ブチル) グラフト共重合樹脂を、ポリ塩化ビニル樹脂に添加して用いた場合に、下記式により算出される値。

$$Z = X \times Y \div 100$$

Z : 塩化ビニル系樹脂 100重量部を基準とした、マクロモノマー成分の含量 (重量部)

X : 塩化ビニル系共重合樹脂全体に占めるマクロモノマー成分の分率 (重量%)

Y : 塩化ビニル系樹脂 100重量部に対する、塩化ビニル系共重合樹脂の添加部数 (重量部)

\* 2) 衝撃強化剤 : MBS 樹脂